

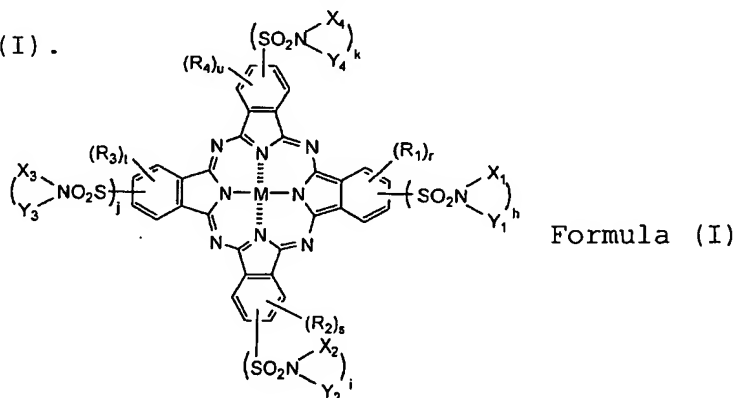
2002-256167

[Problem]

The present invention provides a novel phthalocyanine-based dye excelling in color reproducing capability as a dyestuff for the three primary color system, and a sufficient fastness, and further provides an ink for inkjet recording and a method of inkjet recording both being capable of providing images having a preferable color hue and an excellent fastness, in particular the fastness to ozone gas.

[Means for Resolution]

A colored composition characterized by containing a phthalocyanine-based dyestuff represented by the following general formula (I).



In the general formula, R1 to R4 each independently represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, a carboxyl group or a sulfo group, etc; X1, X2, X3 and X4 each independently represent an alkyl group or an aryl group, etc.; Y1, Y2, Y3 and Y4 each independently represent an aryl group, etc., and may further have a substituent; h, i, j and k each represent an integer of 0 to 2, and $h + r = i + s = j + t = 2$

$k + u = 4$ with the condition of $h + i + j + k$ being 1 or larger;
and M represents a hydrogen atom, a metal element, etc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-256167

(P2002-256167A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 9 B 67/20		C 0 9 B 67/20	G 4 C 0 5 0
C 0 7 D 487/22		C 0 7 D 487/22	4 J 0 3 9
C 0 9 B 47/067		C 0 9 B 47/067	
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2001-57063 (P2001-57063)

(22) 出願日 平成13年3月1日 (2001.3.1)

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 野呂 正樹
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 立石 桂一
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フタロシアニン系色素を含むインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

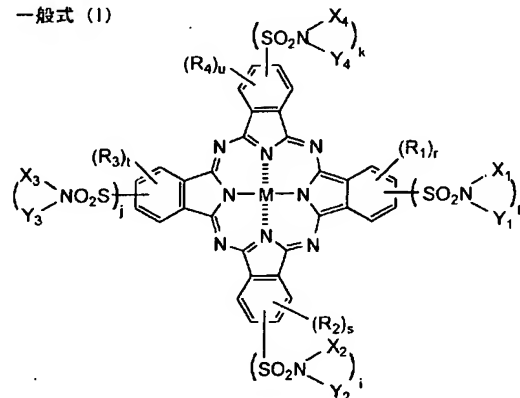
(57) 【要約】

【課題】 本発明は、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ十分な堅牢性を有する新規なフタロシアニン系色素を提供し、良好な色相を有し、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成が可能なインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表されるフタロシアニン系色素を含有することを特徴とする着色組成物。

【化1】

一般式 (I)



式中R₁～R₄は独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基またはスルホ基等を表し、X₁、X₂、X₃、X₄は独立に、アルキル基もしくはアリール基等を表す。Y₁、Y₂、Y₃、Y₄は独立にアリール基等を表し、更に各々は置換基を有してもよい。h、i、j、kは0～2の整数を表し、h + r = i + s = j + t = k + u = 4である。ただし、h + i + j + kは1以上である。Mは、水素原子、金属元素等を表す。

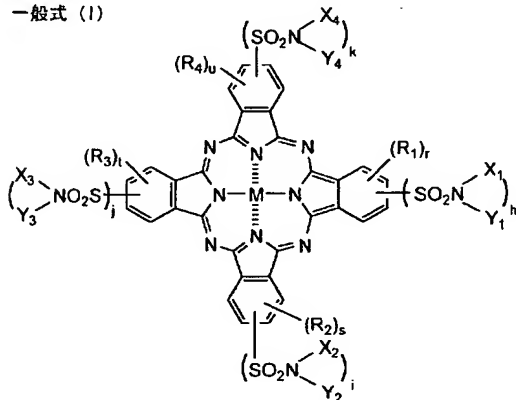
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表されるフタロシアニン系色素を含有することを特徴とする着色組成物。

【化1】

一般式 (I)



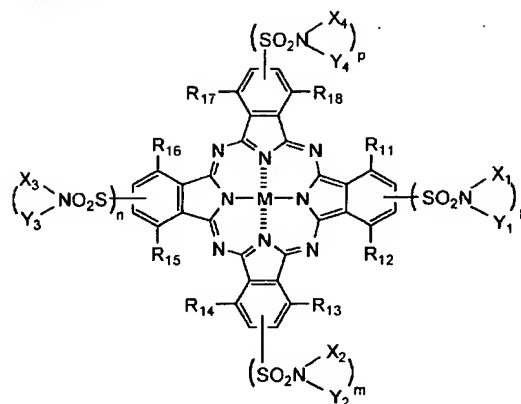
式中 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。 X_1, X_2, X_3, X_4 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 h, i, j, k は $0 \sim 2$ の整数を表し、 $h + r = i + s = j + t = k + u = 4$ である。ただし、 $h + i + j + k$ は 1 以上である。 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

【請求項2】 下記一般式 (II) で表されるフタロシアニン系色素を含有することを特徴とする着色組成物。

【化2】

2

一般式 (II)



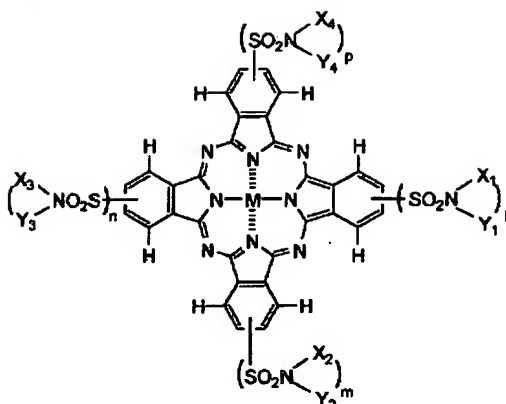
一般式 (II) 中、 $R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}$ 及び R_{18} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。 X_1, X_2, X_3, X_4 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 l, m, n, p は、 1 または 2 の整数を表す。 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

【請求項3】 着色組成物がインクジェット記録用インク組成物であることを特徴とする請求項1または2に記載の着色組成物。

【請求項4】 前記一般式 (I) または (II) で表されるフタロシアニン系色素が、下記一般式 (III) で表されるフタロシアニン系色素である請求項1～3のいずれかに記載の着色組成物。

【化3】

一般式 (III)



一般式 (III) 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 l 、 m 、 n 、 p は、1または2の整数を表す。 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

【請求項5】 前記一般式 (I)、(II) または (III) で表されるフタロシアニン系色素において、フタロシアニン系色素が、一分子中にイオン性親水性基を少なくとも4個以上有することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の着色組成物。但し、イオン性親水性基は、カルボキシル基またはスルホ基および4級アンモニウム基を表す。

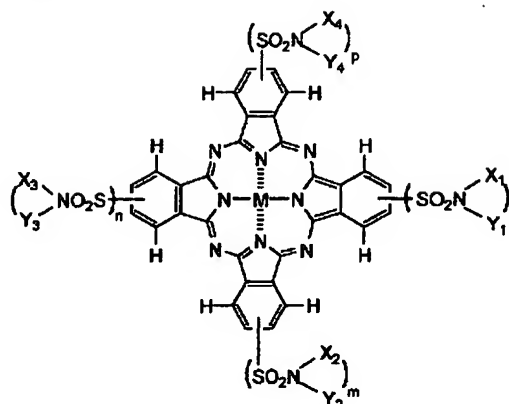
【請求項6】 着色組成物が水系組成物であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の着色組成物。

【請求項7】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、請求項3~6のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項8】 下記一般式 (III) で表されることを特徴とするフタロシアニン系化合物。

【化4】

一般式 (III)



一般式 (III) 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 l 、 m 、 n 、 p は、1または2の整数を表す。 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なフタロシアニン系色素及び該色素を含む組成物、特にシアン色インクジェット記録用水溶性インク、並びにインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、ディスプレイではLCDやPDPにおいて、撮影機器ではCCDなどの電子部品においてカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録する為に、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の色素(染料や顔料)が使用されているが、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。

【0003】インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニューアス方式と画像情報信号に

応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。

【0004】このようなインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（ NO_x 、オゾン等の酸化性ガスの他 SO_x など）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。

【0005】特に、良好なシアン色相を有し、光及び環境中の活性ガス、中でもオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢な色素が強く望まれている。

【0006】インクジェット記録用水溶性インクに用いられるシアンの色素骨格としてはフタロシアニン系やトリフェニルメタン系が代表的である。

【0007】最も広範囲に報告され、利用されている代表的なフタロシアニン系色素は、以下の①～⑥で分類されるフタロシアニン誘導体が挙げられる。

①Direct Blue 86又はDirect Blue 199のような銅フタロシアニン系色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m$ ： $m=1\sim4$ の混合物、Pcはフタロシアニン環]

②特開昭62-190273号、特開昭63-28690号、特開昭63-306075号、特開昭63-306076号、特開平2-131983号、特開平3-122171号、特開平3-200883号、特開平7-138511号等に記載のフタロシアニン系色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m(\text{SO}_2\text{NH}_2)_n$ ： $m+n=1\sim4$ の混合物]

③特開昭63-210175号、特開昭63-37176号、特開昭63-304071号、特開平5-171085号、WO00/08102号等に記載のフタロシアニン系色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{CO}_2\text{H})_m(\text{CONR}_1\text{R}_2)_n$ ： $m+n=0\sim4$ の数]

④特開昭59-30874号、特開平1-126381号、特開平1-190770号、特開平6-16982号、特開平7-82499号、特開平8-34942号、特開平8-60053号、特開平8-113745号、特開平8-310116号、特開平10-140063号、特開平10-298463号、特開平11-29729号、特開平11-320921号、EP173476A2号、EP468649A1号、EP5593

09A2号、EP596383A1号、DE3411476号、US6086955号、WO99/13009号、GB2341868A号等に記載のフタロシアニン系色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $m+n=0\sim4$ の数、且つ、 $m\neq0$]

⑤特開昭60-208365号、特開昭61-2772号、特開平6-57653号、特開平8-60052号、特開平8-295819号、特開平10-130517号、特開平11-72614号、特表平11-515047号、特表平11-515048号、EP196901A2号、WO95/29208号、WO98/49239号、WO98/49240号、WO99/50363号、WO99/67334号等に記載のフタロシアニン系色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_l(\text{SO}_2\text{NH}_2)_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $l+m+n=0\sim4$ の数]

⑥特開昭59-22967号、特開昭61-185576号、特開平1-95093号、特開平3-195783号、EP649881A1号、WO00/08101号、WO00/08103号等に記載のフタロシアニン系色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $n=1\sim5$ の数]

【0008】現在一般に広く用いられているDirect Blue 86又はDirect Blue 199に代表され、また上記特許にも記載があるフタロシアニン系色素は、マゼンタやイエローに比べ耐光性に優れるという特徴があるものの、酸性条件下ではグリーン味の色相であり、シアンインクには不相当である。そのためこれらの色素をシアンインクとして用いる場合は中性からアルカリ性の条件下で使用するのが最も適している。しかしながら、インクが中性からアルカリ性でも、用いる被記録材料が酸性紙である場合印刷物の色相が大きく変化する可能性がある。

【0009】さらに、昨今環境問題として取りあげられることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによってもグリーン味に変色及び消色し、同時に印字濃度も低下してしまう。

【0010】一方、トリフェニルメタン系については、色相は良好であるが、耐光性、耐オゾンガス性等において非常に劣る。

【0011】今後、使用分野が拡大して、広告等の展示物に広く使用されると、光や環境中の活性ガスに曝される場合が多くなるため、特に良好な色相を有し、光堅牢性および環境中の活性ガス（ NO_x 、オゾン等の酸化性ガスの他 SO_x など）堅牢性に優れた色素及びインク組成物がますます強く望まれるようになる。

【0012】しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たすシアン色素（例えば、フタロシアニン系色素）及びシアンインクを捜し求めることは、極めて難しい。

【0013】これまで、耐オゾンガス性を付与したフタ

10

20

30

40

50

7

ロシアニン系色素としては、特開平3-103484号、特開平4-39365号、特開2000-303009号等が開示されているが、いずれも色相と光及び酸化性ガス堅牢性を両立させるには至っていないのが現状である。

【0014】アルキルアールスルファモイル基を置換基として有するフタロシアニン化合物が特開平10-298463号、特開平8-60053号、特開昭63-182479号などに記載されているが、それらに関しても酸化性ガスに対する堅牢性は不十分である。即ち、シアンインクで、まだ市場の要求を十分に満足する製品を提供するには至っていない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、1) 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規なフタロシアニン系色素を提供し、2) 色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、光学記録要素としての色素、インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCD、PPDやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成物、各種繊維の染色の為に染色液などの各種着色組成物を提供し、3) 特に、該フタロシアニン系色素誘導体の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相と光堅牢性及びガス堅牢性（特に、オゾンガスに対しての堅牢性）の高いフタロシアニン系色素誘導体を詳細に検討したところ、従来知られていない特定の色素構造（特定の置換基種を特定の置換位置に特定の置換基数導入）を有する前記一般式（I）、（II）および（III）で表されるフタロシアニン系色素により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

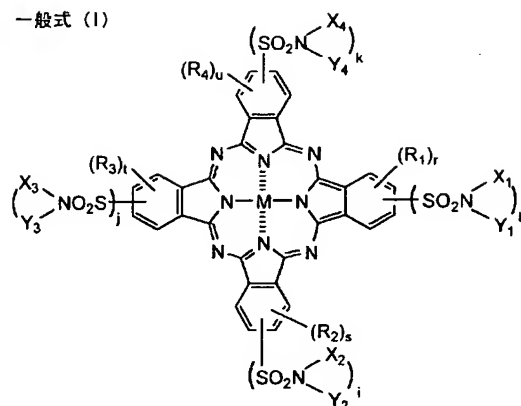
<1> 下記一般式（I）で表されるフタロシアニン系色素を含有することを特徴とする着色組成物である。

【0017】

【化5】

8

一般式（I）



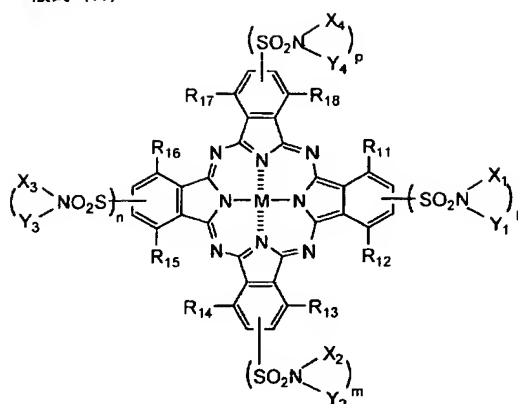
【0018】式中 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。 X_1, X_2, X_3, X_4 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 h, i, j, k は0~2の整数を表し、 $h + r = i + s = j + t = k + u = 4$ である。ただし、 $h + i + j + k$ は1以上である。 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

<2> 下記一般式（II）で表されるフタロシアニン系色素を含有することを特徴とする着色組成物である。

【0019】

【化6】

一般式 (II)



【0020】一般式 (II) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 l 、 m 、 n 、 p は、1または2の整数を表す。 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

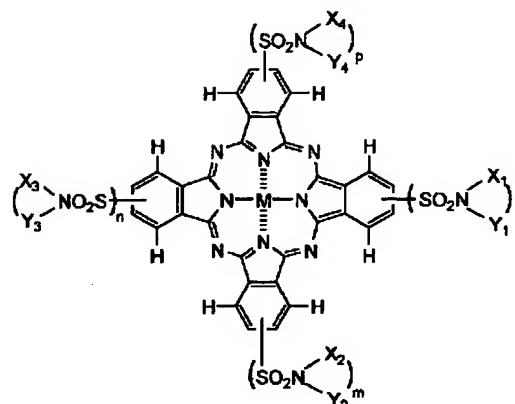
<3> 着色組成物がインクジェット記録用インク組成物であることを特徴とする<1>または<2>に記載の着色組成物である。

<4> 前記一般式 (I) または (II) で表されるフタロシアニン系色素が、下記一般式 (III) で表されるフタロシアニン系色素である<1>〜<3>のいずれかに記載の着色組成物である。

【0021】

【化7】

一般式 (III)



10

【0022】一般式 (III) 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 l 、 m 、 n 、 p は、1または2の整数を表す。 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

<5> 前記一般式 (I)、(II) または (III) で表されるフタロシアニン系色素において、フタロシアニン系色素が一分子中にイオン性親水性基を少なくとも4個以上有することを特徴とする<1>〜<4>のいずれかに記載の着色組成物である。但し、イオン性親水性基は、カルボキシル基またはスルホ基および4級アンモニウム基を表す。

<6> 着色組成物が水系組成物であることを特徴とする<1>〜<5>のいずれかに記載の着色組成物。

<7> 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、<3>〜<6>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

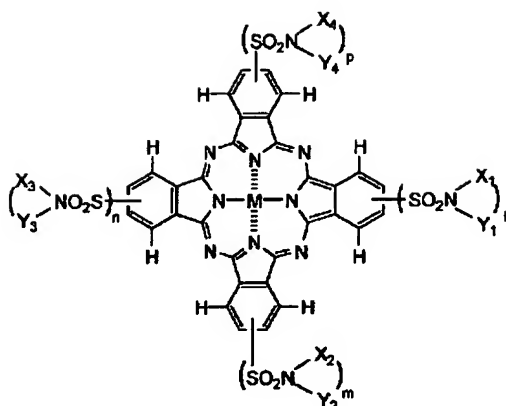
<8> 下記一般式 (III) で表されることを特徴とするフタロシアニン系化合物。

【0023】

【化8】

11

一般式 (III)



【0024】一般式 (III) 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 l 、 m 、 n 、 p は、1または2の整数を表す。 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化合物を表す。

【0025】

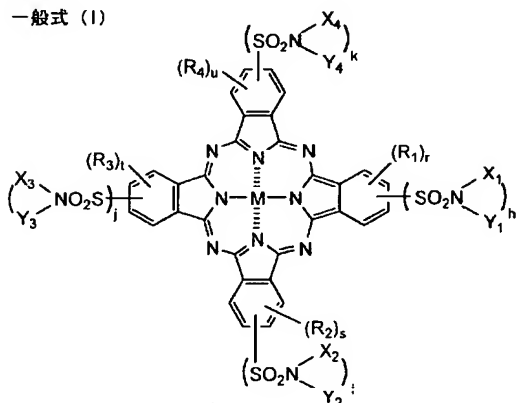
【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。

[フタロシアニン系色素]まず、本発明の一般式 (I) で表されるフタロシアニン系色素について詳細に説明する。

【0026】

【化9】

一般式 (I)



【0027】前記一般式 (I) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、

12

アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ジリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0028】中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0029】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が更に置換基を有することが可能な基は、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0030】ハロゲン原子 (例えば、塩素原子、臭素原子)、炭素数1~12のアルキル基 (例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 t -ブチル)、炭素数7~18のアラルキル基 (例えば、ベンジル、フェネチル)、炭素数2~12のアルケニル基 (例えば、ビニル、アリル)、炭素数2~12のアルキニル基 (例えば、エチニル、1-ブチニル)、炭素数3~12のシクロアルキル基 (例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル)、炭素数3~12のシクロアルケニル基 (例えば、シクロペンテニル、シクロヘキセニル)、アリール基 (例えば、フェニル、4- t -ブチルフェニル、2, 4-ジ- t -アミルフェニル)、ヘテロ環基 (例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基、アルキルオキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基 (例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4- t -ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3- t -ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基 (例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3- t -ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基 (例えば、メチルアミノ、 i -ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基 (例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ)、ウレイド基 (例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、 N 、 N -ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基 (例えば、 N 、 N -ジプロピルス

ルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*、*N*-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチル
10 スルファモイル、*N*、*N*-ジプロピルスルファモイル、*N*、*N*-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェ
20 ニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、*N*-メチルカルバモイルオキシ、*N*-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、*N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミ)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2、4-ジ-フェノキシ-1、3、5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例
30 えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、および4級アンモニウム基)等。

【0031】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子があげられる。

【0032】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基は、炭素原子数が1~12のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

【0033】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5~12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

【0034】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。前記アルケニル基としては、炭素原子数が2~12のアルケニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0035】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7~12のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェ
ネチル基が含まれる。

【0036】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が7~12のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニルおよび*m*-
(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0037】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。前記ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基および2-フリル基が含まれる。

【0038】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。前記アルキルアミノ基としては、炭素原子数1~6のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

【0039】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1~12のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、
50 メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メト

キシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0040】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0041】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアミド基には、置換基を有するアミド基および無置換のアミド基が含まれる。前記アミド基としては、炭素原子数が2～12のアミド基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ベンズアミド基および3, 5-ジスルホベンズアミド基が含まれる。

【0042】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0043】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アリール基およびイオン性親水性基が含まれ、さらにアルキル基、アリール基はイオン性親水性基を有してもよい。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0044】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基およびイオン性親水性基が含まれ、さらにアルキル基はイオン性親水性基を有してもよい。前記スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0045】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1～12のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオ基およびエチルチオ基が含まれる。

【0046】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアリールチ

オ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6～12のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオ基が含まれる。

【0047】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0048】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すスルホンアミド基には、置換基を有するスルホンアミド基および無置換のスルホンアミド基が含まれる。前記スルホンアミド基としては、炭素原子数が1～12のスルホンアミド基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、および3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。

【0049】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0050】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基、アリール基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基、フェニルスルファモイル基が含まれる。

【0051】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0052】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基および無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記

ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。

【0053】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基および無置換のアゾ基が含まれる。前記アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

【0054】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1~12のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0055】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基、アリール基およびイオン性親水性基が含まれ、さらにアルキル基、アリール基はイオン性親水性基を有してもよい。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0056】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基および無置換のシリルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基およびイオン性親水性基が含まれ、さらにアルキル基はイオン性親水性基を有してもよい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が含まれる。

【0057】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7~12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0058】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7~12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0059】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すイミド基には、置換基を有するイミド基および無置換のイミド基が含まれる。前記イミド基の例には、N-フタルイミド基およびN-スクシンイミド基が含まれる。

【0060】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すヘテロ環チ

オ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基および無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。前記ヘテロ環チオ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有することが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0061】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基および無置換のホスホリル基が含まれる。前記置換基の例には、イオン性親水性基を有してよいアリール基が含まれる。前記ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基およびフェニルホスホリル基が含まれる。

【0062】 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1~12のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0063】前記一般式(I)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0064】 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表す置換基を有するアルキル基または無置換のアルキル基は、炭素原子数が1~12のアルキル基が好ましい。置換基の例としては、前述の R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

【0065】 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表す置換基を有するシクロアルキル基または無置換のシクロアルキル基は、炭素原子数が5~12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例としては、前述の R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

【0066】 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表す置換基を有するアルケニル基または無置換のアルケニル基が含まれる。前記アルケニル基としては、炭素原子数が2~12のアルケニル基が好ましい。置換基の例としては、前述の R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

【0067】 X_1 、 X_2 、 X_3 、及び X_4 が表す置換基を有するアラルキル基または無置換のアラルキル基が含まれ

る。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7~12のアラルキル基が好ましい。置換基の例としては、前述のR₁、R₂、R₃、及びR₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

【0068】X₁、X₂、X₃、及びX₄が表すアリール基には、置換基を有するアリール基または無置換のアリール基が含まれる。X₁、X₂、X₃、及びX₄が表すアリール基の置換基としては、前記R₁、R₂、R₃、及びR₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が挙げられ、中でもヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が好ましく、シアノ基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が更に好ましい。

【0069】X₁、X₂、X₃、及びX₄が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基または無置換のヘテロ環基が含まれる。詳細は以下のY₁、Y₂、Y₃及びY₄の説明のところで述べるヘテロ環基と同じである。

【0070】X₁、X₂、X₃、及びX₄が更に置換基を有することが可能な時の置換基例は、前記R₁、R₂、R₃、及びR₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じであり、好ましい置換基例も同じである。

【0071】Y₁、Y₂、Y₃及びY₄はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0072】Y₁、Y₂、Y₃及びY₄におけるアリール基の置換基としては、前記X₁~X₄が表すアリール基の置換基として述べたものと同じである。

【0073】Y₁、Y₂、Y₃及びY₄におけるヘテロ環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族ヘテロ環であっても非芳香族ヘテロ環であってもよい。以下にY₁、Y₂、Y₃及びY₄で表されるヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジ

ン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でも芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらは置換基を有していてもよく、置換基の例としては、前記R₁、R₂、R₃及びR₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基は、前記アリール基の好ましい置換基と、更に好ましい置換基は前記アリール基の更に好ましい置換基とそれぞれ同じである。

【0074】前記一般式(I)で表されるフタロシアニン系色素は、イオン性親水性基を有することが好ましい。さらに、フタロシアニン系色素一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個以上有するものが好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、その中でもスルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

【0075】h、i、j、kは0~2の整数を表し、h+r=i+s=j+t=k+u=4である。ただし、h+i+j+kは1以上である。h+i+j+kが3以上であることがより好ましく、中でもh、i、j、kがそれぞれ独立に1であるのが特に好ましい。

【0076】Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

【0077】水素原子はMとして好ましい。Mが金属原子の場合、その具体例としては、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。中でも特に、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。酸化物でMとして好ましいものは、VO、GeO等、また水酸化物でMとして好ましいものは、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂等が挙げられる。さらに、ハロゲン化物でMとして好ましいものは、AlCl₃、SiCl₄、VCl₃、VCl₂、VOCl₃、FeCl₃、GaCl₃、ZrCl₄等が挙げられる。

【0078】また、L(2価の連結基)を介してPc(フタロシアニン環)が2量体(例えば、Pc-M-L

-M-Pc) または3量体を形成してもよく、その時のMはそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0079】Lで表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、またはメチレン基-CH₂-が好ましい。

【0080】前記一般式(I)で表されるフタロシアニン系色素として特に好ましい組み合わせは以下の通りである。R₁~R₄は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。X₁、X₂、X₃、X₄は、それぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基が好ましい。Y₁、Y₂、Y₃、Y₄は、それぞれ独立に置換もしくは無置換のアリール基または芳香族ヘテロ環基であり、イオン性親水性基もしくはイオン性親水性基を置換基として有する基を置換基として有するものが特に好ましい。h、i、j、kはh+i+j+kが3以上であることが好ましく、h、i、j、kがそれぞれ独立に1であるのが特に好ましい。Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。前記一般式(I)で表されるフタロシアニン系色素はイオン性親水性基を含むことが好ましく、フタロシアニン系色素一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個以上有するものがより好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、その中でもスルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

【0081】前記一般式(I)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0082】一般式(II)で表される化合物の好ましいR₁₁~R₁₈の例は、一般式(I)のところで述べた好ましいR₁~R₄の例と同じである。また、一般式(II)で表される化合物の好ましいX₁~X₄、Y₁~Y₄、Mの例は、前記一般式(I)で表される好ましい置換基の例と同じである。

【0083】一般式(II)で表される化合物中のl、m、n、pは、それぞれ独立に1または2の整数を表し、特にそれぞれ独立に1であるのが好ましい。

【0084】前記一般式(II)または(III)で表され

るフタロシアニン系色素は、イオン性親水性基を有することが好ましい。さらに、フタロシアニン系色素一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個以上有するものが好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、その中でもスルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

【0085】前記一般式(II)で表されるフタロシアニン系色素として特に好ましい組み合わせは以下の通りである。R₁₁~R₁₈は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、およびアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、水素原子であることが最も好ましい。l、m、n、pは、それぞれ独立に1または2の整数を表し、特にそれぞれ独立に1であるのが好ましい。X₁、X₂、X₃、X₄、Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、およびMについては、好ましい組み合わせは一般式(I)のところで述べたものと同じである。前記一般式(II)で表されるフタロシアニン系色素一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個以上有するものが好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、その中でもスルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

【0086】一般式(III)で表されるフタロシアニン系化合物中の置換基の好ましい例及び好ましい組み合わせは一般式(II)のところで述べたものと同じである。

【0087】水性媒体中に対する溶解性または分散性を良好とするために、前記一般式(I)、(II)および(III)で表されるフタロシアニン系色素は、分子内に少なくとも4つ以上のイオン性親水性基を有することが好ましい。X₁、X₂、X₃、X₄が表すアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基、Y₁、Y₂、Y₃、Y₄が表すアリール基の置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。

【0088】一般に、インクジェット記録用インク組成物として種々のフタロシアニン誘導体を使用することが知られている。前記一般式(I)、(II)および(III)で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成時に避けて不可避的に置換基R_n(n=1~4、および11~18)およびSO₂NX_qY_q(q=1~4)の置換位置異性体を含む場合があるが、これら置換位置異性体は互いに区別することなく同一誘導体として見なしている場合が多い。

【0089】本明細書中で定義するフタロシアニン系色素において構造が異なる場合とは、前記一般式(I)で説明すると、置換基(R_n ($n=1\sim 4$) および $SO_2N X_q Y_q$ ($q=1\sim 4$)) の構成原子種が異なる場合、数が異なる場合もしくは位置が異なる場合のいずれかである。

【0090】本発明において、前記一般式(I)、(I I) および (III) で表されるフタロシアニン系色素の構造が異なる(特に、置換位置)誘導体を以下の三種類に分類して定義する。

【0091】(1) β -位置換型: (2および/または3位、6および/または7位、10および/または11位、14および/または15位に特定の置換基を有するフタロシアニン系色素)。

【0092】(2) α -位置換型: (1および/または4位、5および/または8位、9および/または12位、13および/または16位に特定の置換基を有するフタロシアニン系色素)。

【0093】(3) α 、 β -位混合置換型: (1~16位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン系色素)。

【0094】本明細書中において、構造が異なる(特に、置換位置)フタロシアニン系色素の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α 、 β -位混合置換型を使用する。

【0095】本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(P. 1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever共著、VCH発行「Phthalocyanines-Properties and Application

s' (P. 1~54)等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

【0096】本発明の一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、WO00/17275、同00/08103、同00/08101、同98/41853、特開平10-36471号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホンクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、ヘテロ環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる混合物として得られる。

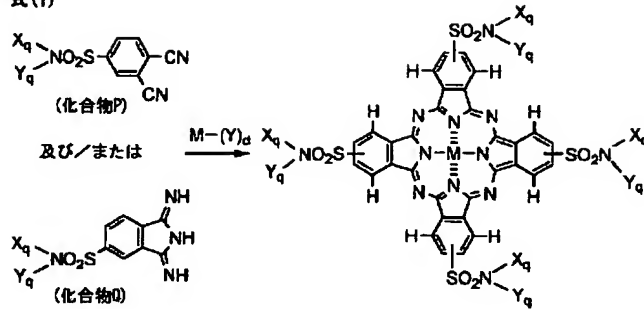
【0097】それに対して、本発明の一般式(II)または(III)で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式(1)のようにフタロニトリル誘導体(化合物P)及び/またはジイミノインドリン誘導体(化合物Q)を一般式(IV)で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記式(2)のように4-スルホフタロニトリル誘導体(化合物R)と一般式(IV)で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物をテトラスルホンクロライド化合物に変換し、その後でアミド化などを行うことにより合成される。

【0098】

【化10】

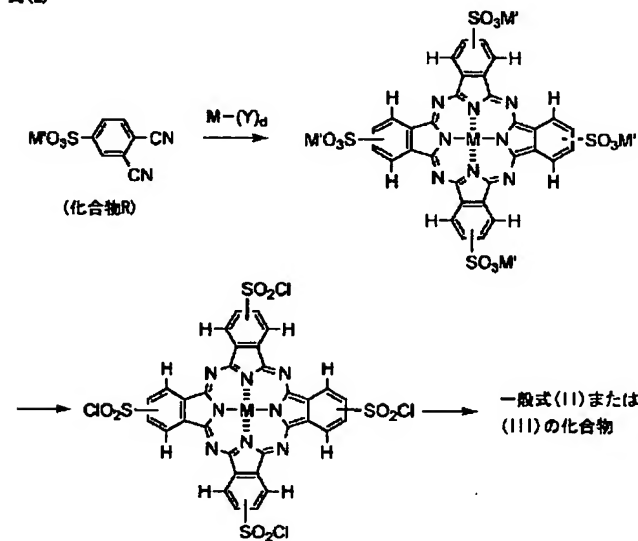
25

式(1)



26

式(2)



【0099】化合物P、Q中、 $q = 1 \sim 4$ である。化合物R中、 M' はカチオンを表す。 M' が表すカチオンとしては、Li、Na、Kなどのアルカリ金属イオン、またはトリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンなどの有機カチオンなどが挙げられる。

【0100】一般式(IV) : $M-(Y)_d$

(一般式(IV)中、Mは前記一般式(1)、(II)および(III)のMと同一であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1~4の整数である)。

【0101】一般式(IV)で示される金属誘導体としては、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pbのハロゲン化物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、カルボニル化合物、酸化物、錯体等が挙げられる。具体例としては塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

【0102】金属誘導体とフタロニトリル化合物の使用量は、モル比で1:3~1:6が好ましい。

【0103】反応は通常、溶媒の存在下に行われる。溶媒としては、沸点80℃以上、好ましくは130℃以上の有機溶媒が用いられる。例えば、n-アミルアルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリン、尿素等が挙げられる。溶媒の使用量はフタロニトリル化合物の1~100質量倍、好ましくは5~20質量倍である。

【0104】反応において触媒として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)或いはモリブデン酸アンモニウムを添加しても良い。添加量はフタロニトリル化合物1モルに対して、0.1~10倍モル好ましくは0.5~2倍モルである。

【0105】反応温度は80~300℃、好ましくは100~250℃の反応温度の範囲にて行なうのが好まし

27

く、130～230℃の反応温度の範囲にて行なうのが特に好ましい。80℃以下では反応速度が極端に遅く、300℃以上ではフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

【0106】反応時間は2～20時間、好ましくは5～15時間の反応時間の範囲にて行なうのが好ましく、5～10時間の反応時間の範囲にて行なうのが特に好ましい。2時間以下では未反応原料が多く存在し、20時間以上ではフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

【0107】これらの反応によって得られる生成物は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。

【0108】すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー（例えば、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（SEPHADEX™LH-20: Pharmacia 製）等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、提供することができる。

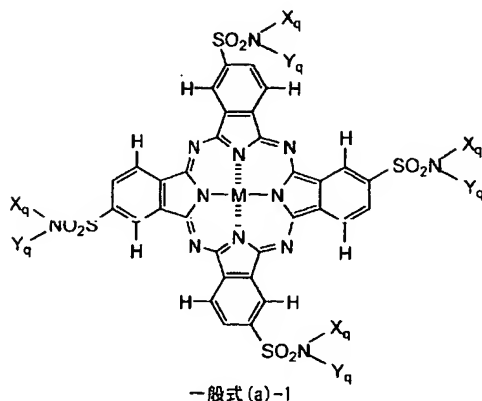
【0109】あるいは反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあげ、中和してあるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせて行なった後、提供することができる。

【0110】またあるいは、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあげ中和して、あるいは中和せずに、有機溶媒／水溶液にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行なった後、提供することができる。

【0111】このようにして得られる前記一般式 (II) または (III) で表されるフタロシアニン化合物は、通常、 $\text{SO}_2\text{NX}_q\text{Y}_q$ の各置換位置における異性体である下記一般式 (a) - 1 ～ (a) - 4 で表される化合物の混合物となっている。

【0112】

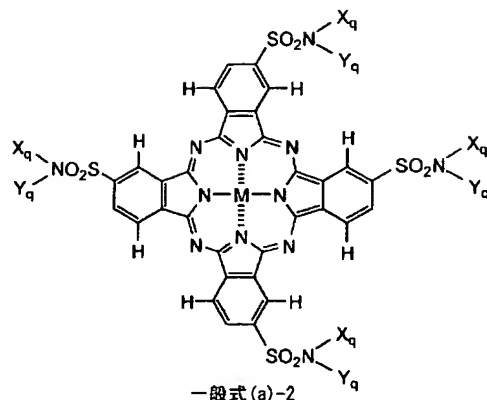
【化11】



28

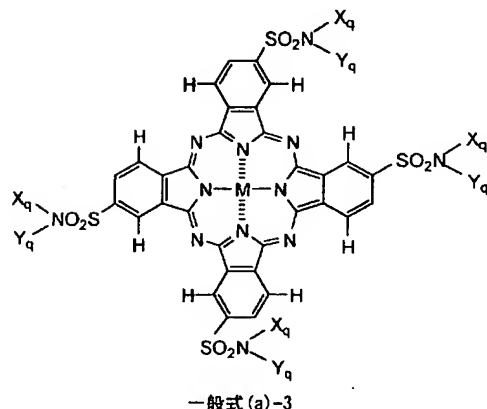
【0113】

【化12】



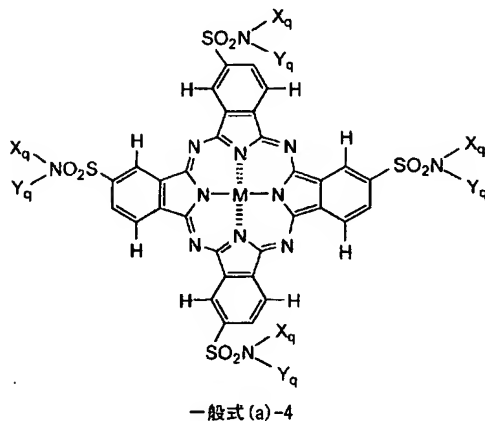
【0114】

【化13】



【0115】

【化14】

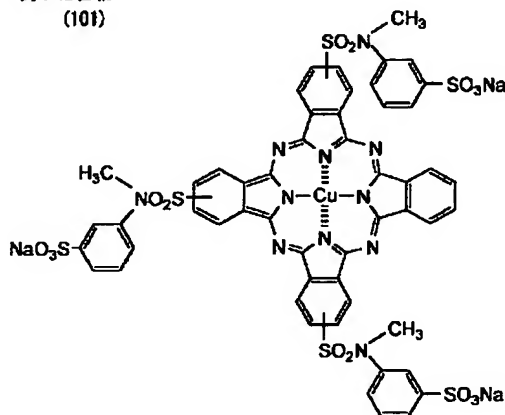


【0116】すなわち、前記一般式 (a) - 1 ～ (a) - 4 で表される化合物は、 β -位置換型（2 及びまたは 3 位、6 及びまたは 7 位、10 及びまたは 11 位、14 及びまたは 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン系色素）である。

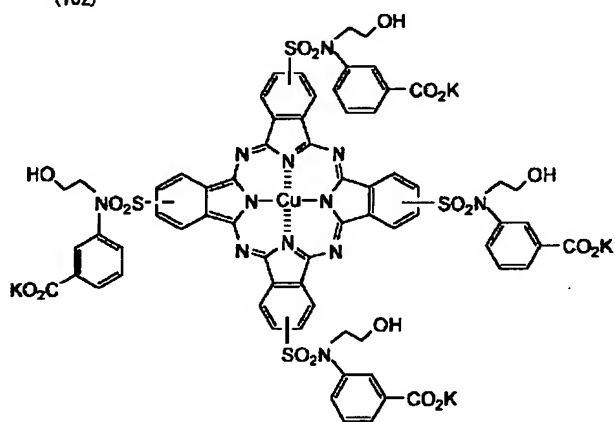
【0117】本発明における一般式 (I) で表される化合物は前記 α 、 β -位混合置換型にあたり、一般式 (I)

I) および (III) の化合物は前記 β -位置換型にあたる。 α 、 β -位混合置換型化合物は置換基の位置、数の異なる化合物の混合物であり、 β -位置換型化合物は置換基の位置の異なる化合物の混合物である。本発明ではいずれの置換型においても $\text{SO}_2\text{NX}_q\text{Y}_q$ ($q=1\sim4$) で表される置換スルファモイル基が堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、中でも α 、 β *

例示化合物
(101)



(102)



【0120】

【化16】

*-位混合置換型よりは β -位置換型の方が色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において優れている傾向にあった。

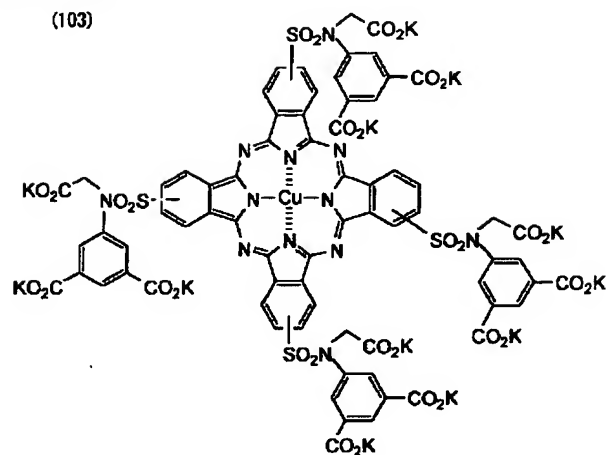
【0118】前記一般式 (I)、(II)、および (III) で表されるフタロシアニン系色素の具体例 (例示化合物 101~160、201~270) を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン系色素は、下記の例に限定されるものではない。

【0119】

【化15】

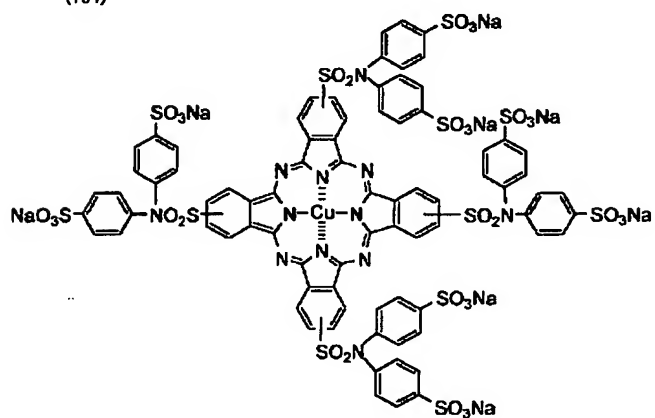
31

例示化合物
(103)



32

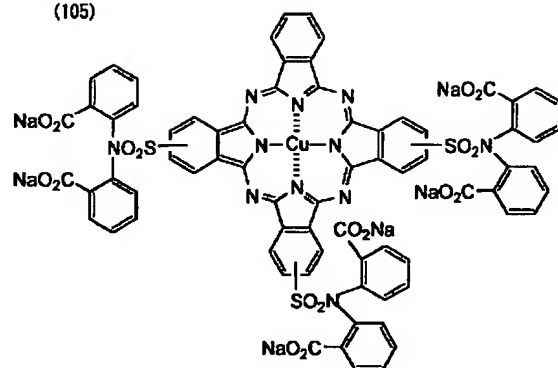
(104)



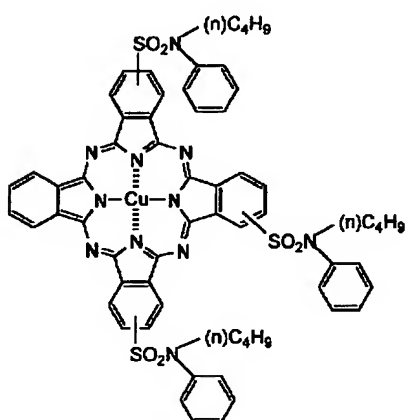
【0121】

【化17】

例示化合物
(105)



(106)



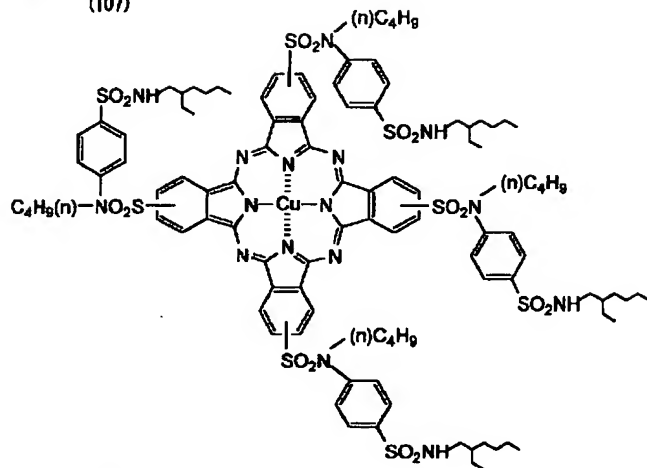
【0122】

【化18】

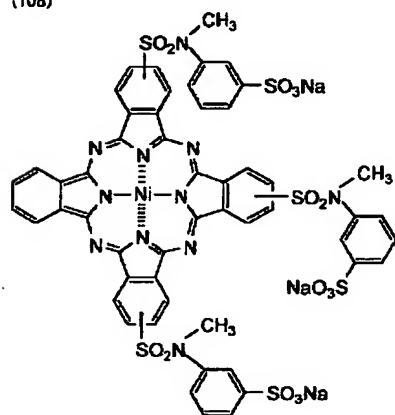
35

36

例示化合物
(107)



(108)



【0123】

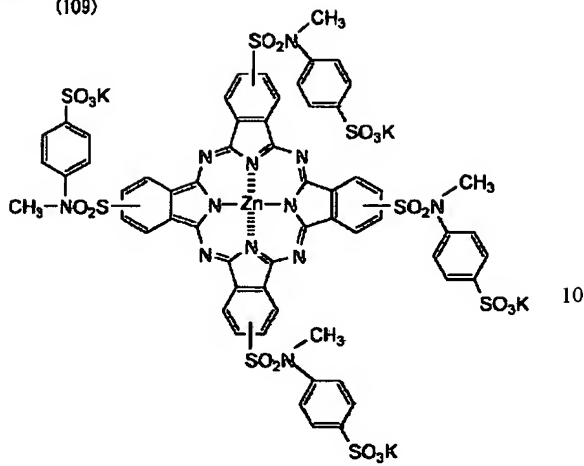
【化19】

37

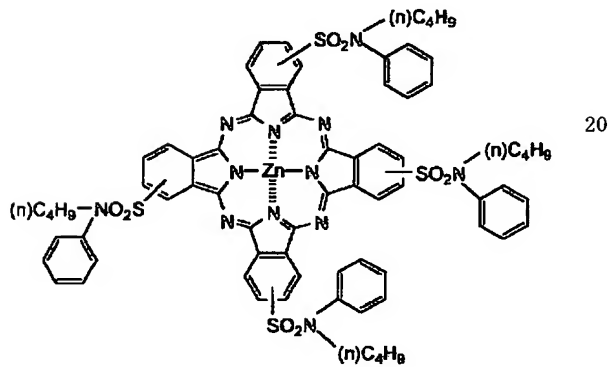
38

例示化合物
(109)

*【0124】
【表1】



(110)



*

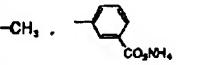
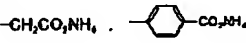
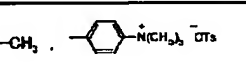
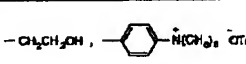
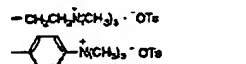
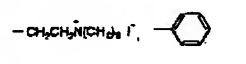
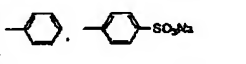
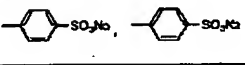
※表中、 (R_1, R_2) (R_3, R_4) (R_5, R_6) (R_7, R_8) (X_1, Y_1) (X_2, Y_2) (X_3, Y_3) (X_4, Y_4) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R_1, R_2	X_1, Y_1	R_3, R_4	X_2, Y_2	R_5, R_6	X_3, Y_3	R_7, R_8	X_4, Y_4
111	Cu	H, H	$-CH_3$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
112	Cu	H, H	$-C_2H_5$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
113	Cu	H, H	$-(CH_2)_4SO_3K$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
114	Cu	H, H	$-CH_2CH_2SO_3Na$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
115	Cu	H, H	$-CH_3$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
116	Cu	H, H	$-CH_3$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
117	Cu	H, H	$-CH_2CO_2K$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
118	Cu	H, H	$-CH_2CO_2Na$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ

【0125】

50 【表2】

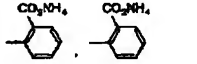
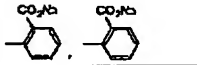
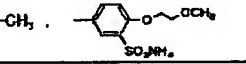
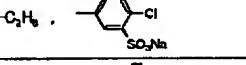
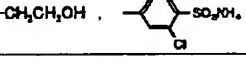
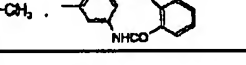
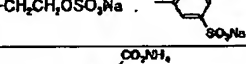
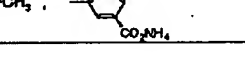
※表中、(R₁₁, R₁₂) (R₁₃, R₁₄) (R₁₅, R₁₆) (R₁₇, R₁₈) (X₁, Y₁) (X₂, Y₂) (X₃, Y₃) (X₄, Y₄) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R ₁₁ , R ₁₂	X ₁ , Y ₁	R ₁₃ , R ₁₄	X ₂ , Y ₂	R ₁₅ , R ₁₆	X ₃ , Y ₃	R ₁₇ , R ₁₈	X ₄ , Y ₄
119	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
120	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
121	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
122	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
123	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
124	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
125	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
126	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ

【0126】

* * 【表3】

※表中、(R₁₁, R₁₂) (R₁₃, R₁₄) (R₁₅, R₁₆) (R₁₇, R₁₈) (X₁, Y₁) (X₂, Y₂) (X₃, Y₃) (X₄, Y₄) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R ₁₁ , R ₁₂	X ₁ , Y ₁	R ₁₃ , R ₁₄	X ₂ , Y ₂	R ₁₅ , R ₁₆	X ₃ , Y ₃	R ₁₇ , R ₁₈	X ₄ , Y ₄
127	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
128	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
129	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
130	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
131	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
132	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
133	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
134	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ

【0127】

【表4】

※表中、 (R_1, R_2) (R_3, R_4) (R_5, R_6) (R_7, R_8) (X_1, Y_1) (X_2, Y_2) (X_3, Y_3) (X_4, Y_4) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R_1, R_2	X_1, Y_1	R_3, R_4	X_2, Y_2	R_5, R_6	X_3, Y_3	R_7, R_8	X_4, Y_4
135	Cu	H, H	$-\text{CH}_3$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
136	Cu	H, H	$-\text{CH}_3$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
137	Cu	H, H	$-\text{C}_2\text{H}_5$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
138	Cu	H, H	$-\text{CH}_3$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
139	Cu	H, H	$-\text{C}_2\text{H}_5$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
140	Cu	H, H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ

【0128】

＊ ＊ 【表5】

※表中、 (R_1, R_2) (R_3, R_4) (R_5, R_6) (R_7, R_8) (X_1, Y_1) (X_2, Y_2) (X_3, Y_3) (X_4, Y_4) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R_1, R_2	X_1, Y_1	R_3, R_4	X_2, Y_2	R_5, R_6	X_3, Y_3	R_7, R_8	X_4, Y_4
141	Cu	H, H	$-(n)\text{C}_6\text{H}_5$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
142	Cu	H, H	$-\text{CH}_3$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
143	Cu	H, H	$-(n)\text{C}_6\text{H}_5$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
144	Cu	H, H	$-(n)\text{C}_6\text{H}_5$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
145	Cu	H, H	$-(n)\text{C}_6\text{H}_5$,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
146	Cu	H, H	,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
147	Cu	H, H	,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
148	Cu	H, H	,	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ

【0129】

【表6】

※表中、 (R_{11}, R_{12}) (R_{13}, R_{14}) (R_{15}, R_{16}) (R_{17}, R_{18}) (X_1, Y_1) (X_2, Y_2) (X_3, Y_3) (X_4, Y_4) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R_{11}, R_{12}	X_1, Y_1	R_{13}, R_{14}	X_2, Y_2	R_{15}, R_{16}	X_3, Y_3	R_{17}, R_{18}	X_4, Y_4
149	Cu	H,H		H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
150	Cu	H,H	$-CH_3$,	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
151	Cu	H,Cl	$-CH_3$,	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ
152	Cu	H,Cl	$-(n)C_6H_5$,	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ
153	Cu	H,Cl	$-C_2H_5$,	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ
154	Cu	Cl,Cl	$-(n)C_6H_5$,	Cl,Cl	X_1, Y_1 と同じ	Cl,Cl	X_1, Y_1 と同じ	Cl,Cl	X_1, Y_1 と同じ
155	Cu	Cl,Cl	$-CH_2CH_2OSO_2Na$,	Cl,Cl	X_1, Y_1 と同じ	Cl,Cl	X_1, Y_1 と同じ	Cl,Cl	X_1, Y_1 と同じ
156	Ni	H,H	$-CH_2CO_2K$,	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ

【0130】

* * 【表7】

※表中、 (R_{11}, R_{12}) (R_{13}, R_{14}) (R_{15}, R_{16}) (R_{17}, R_{18}) (X_1, Y_1) (X_2, Y_2) (X_3, Y_3) (X_4, Y_4) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

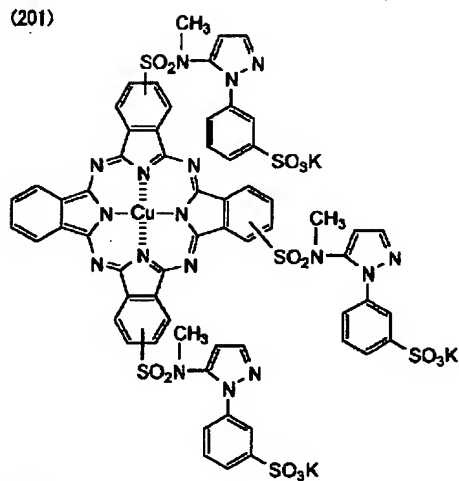
例示化合物	M	R_{11}, R_{12}	X_1, Y_1	R_{13}, R_{14}	X_2, Y_2	R_{15}, R_{16}	X_3, Y_3	R_{17}, R_{18}	X_4, Y_4
157	Ni	H,H	$-(n)C_6H_5$,	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
158	Zn	H,H	$-CH_2CH_2OH$,	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
159	Zn	H,H	$-(n)C_6H_5$,	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
160	AlCl	H,H	$-C_2H_5$,	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ

【0131】

【化20】

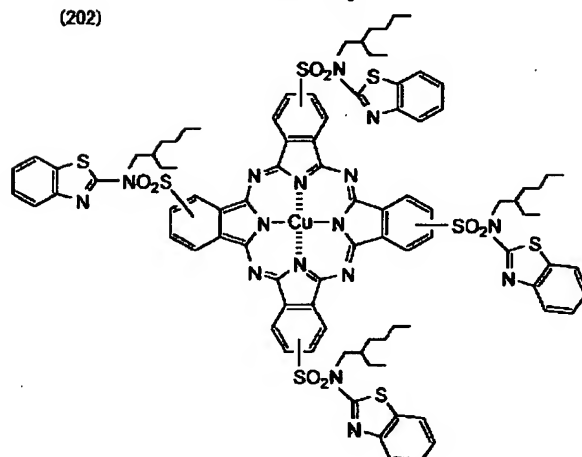
45

例示化合物
(201)



46

(202)

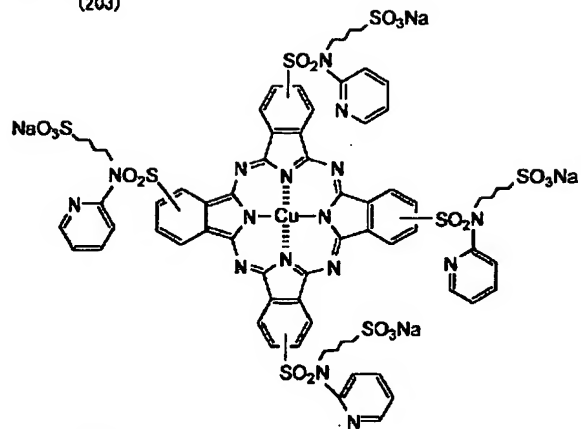


【化 2 1】

【0132】

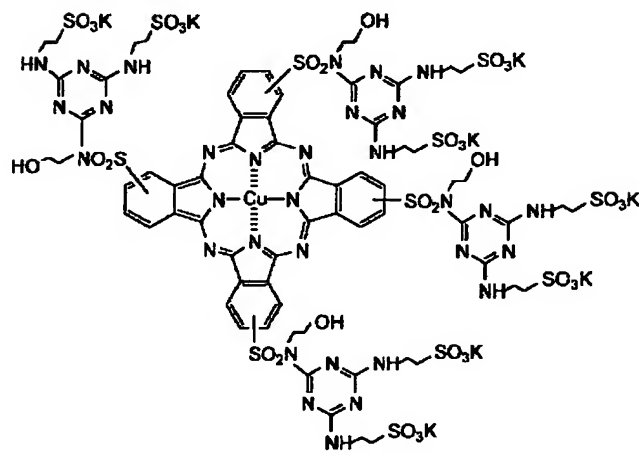
47

例示化合物
(203)



48

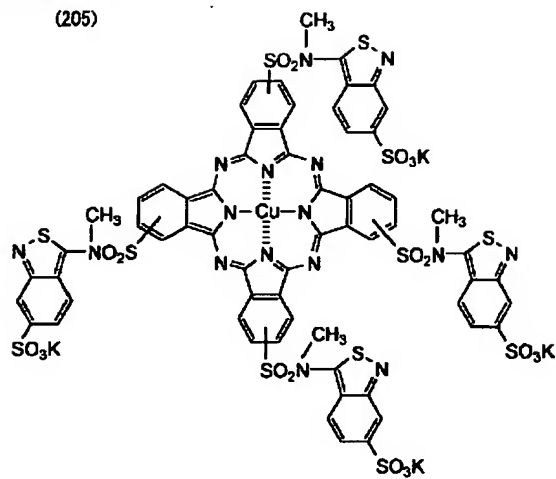
(204)



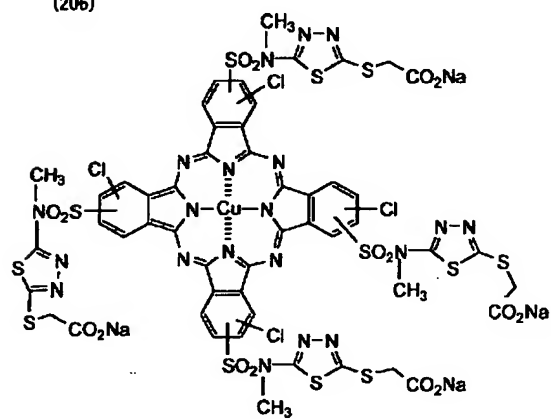
【0133】

【化22】

例示化合物
(205)



(206)



【0134】

【化23】

51

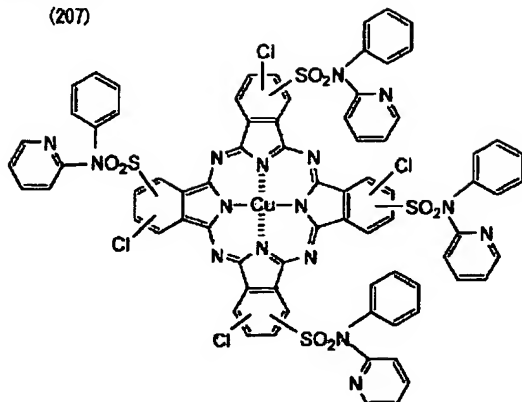
52

例示化合物

【0135】

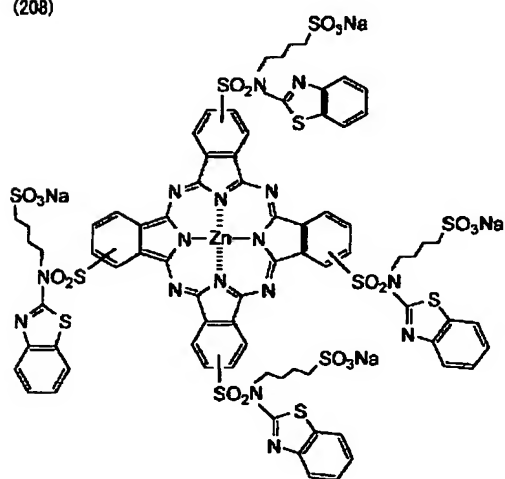
(207)

【化24】



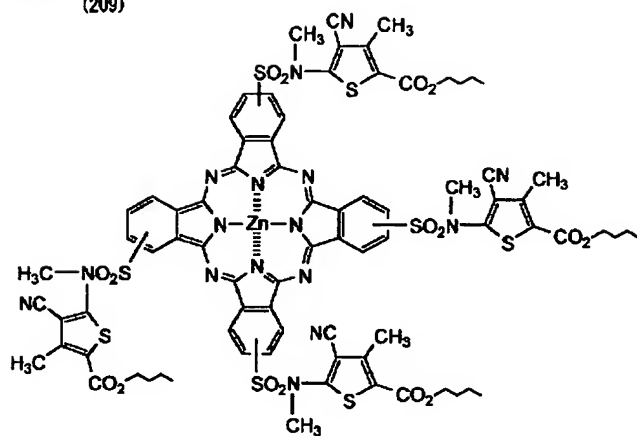
10

(208)

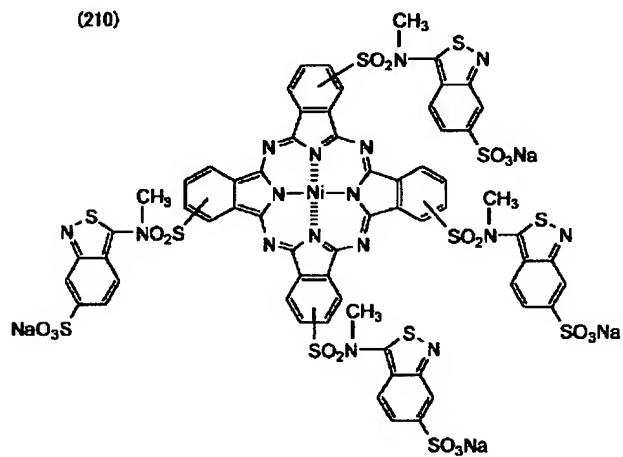


20

例示化合物
(209)



(210)



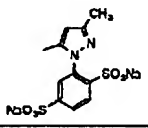
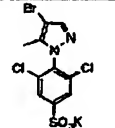
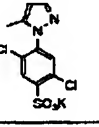
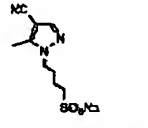
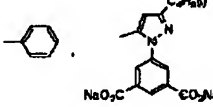
【0136】

【表 8】

55

56

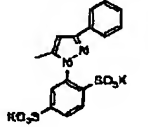
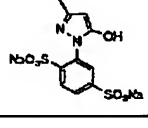
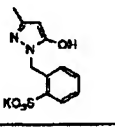
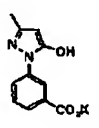
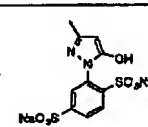
※表中、(R₁₁, R₁₂) (R₁₃, R₁₄) (R₁₅, R₁₆) (R₁₇, R₁₈) (X₁, Y₁) (X₂, Y₂) (X₃, Y₃) (X₄, Y₄) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R ₁₁ , R ₁₂	X ₁ , Y ₁	R ₁₃ , R ₁₄	X ₂ , Y ₂	R ₁₅ , R ₁₆	X ₃ , Y ₃	R ₁₇ , R ₁₈	X ₄ , Y ₄
211	Cu	H, H	-CH ₃ , 	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
212	Cu	H, H	-CH ₃ , 	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
213	Cu	H, H	-CH ₂ CH ₃ , 	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
214	Cu	H, H	-CH ₃ , 	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
215	Cu	H, H		H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ

【0137】

* * 【表9】

※表中、(R₁₁, R₁₂) (R₁₃, R₁₄) (R₁₅, R₁₆) (R₁₇, R₁₈) (X₁, Y₁) (X₂, Y₂) (X₃, Y₃) (X₄, Y₄) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R ₁₁ , R ₁₂	X ₁ , Y ₁	R ₁₃ , R ₁₄	X ₂ , Y ₂	R ₁₅ , R ₁₆	X ₃ , Y ₃	R ₁₇ , R ₁₈	X ₄ , Y ₄
216	Cu	H, H	-C ₂ H ₅ , 	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
217	Cu	H, H	-CH ₃ , 	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
218	Cu	H, H	-CH ₃ , 	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
219	Cu	H, H	-CH ₂ CO ₂ K , 	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ
220	Cu	H, H	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ Na , 	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ	H, H	X ₁ , Y ₁ と同じ

【0138】

【表10】

※表中、 (R_{11}, R_{12}) (R_{12}, R_{13}) (R_{13}, R_{14}) (R_{14}, R_{15}) (X_1, Y_1) (X_2, Y_2) (X_3, Y_3) (X_4, Y_4) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R_{11}, R_{12}	X_1, Y_1	R_{13}, R_{14}	X_2, Y_2	R_{15}, R_{16}	X_3, Y_3	R_{17}, R_{18}	X_4, Y_4
221	Cu	H,H		H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
222	Cu	H,H		H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
223	Cu	H,H		H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
224	Cu	H,H		H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
225	Cu	H,H		H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ

【0139】

* * 【表11】

※表中、 (R_{11}, R_{12}) (R_{12}, R_{13}) (R_{13}, R_{14}) (R_{14}, R_{15}) (X_1, Y_1) (X_2, Y_2) (X_3, Y_3) (X_4, Y_4) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R_{11}, R_{12}	X_1, Y_1	R_{13}, R_{14}	X_2, Y_2	R_{15}, R_{16}	X_3, Y_3	R_{17}, R_{18}	X_4, Y_4
226	Cu	H,H		H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
227	Cu	H,H		H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
228	Cu	H,H		H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
229	Cu	H,H		H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
230	Cu	H,H		H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ

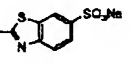
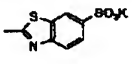
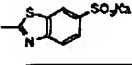
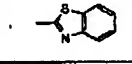
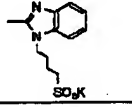
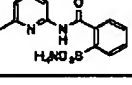
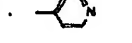
【0140】

【表12】

59

60


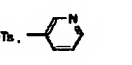

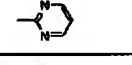
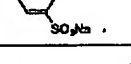
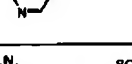
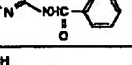
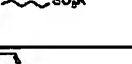
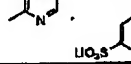
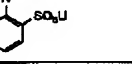
※表中、 (R_1, R_2) 、 (R_3, R_4) 、 (R_5, R_6) 、 (R_7, R_8) 、 (X_1, Y_1) 、 (X_2, Y_2) 、 (X_3, Y_3) 、 (X_4, Y_4) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R_1, R_2	X_1, Y_1	R_3, R_4	X_2, Y_2	R_5, R_6	X_3, Y_3	R_7, R_8	X_4, Y_4
231	Cu	H,H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
232	Cu	H,H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
233	Cu	H,H	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
234	Cu	H,H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
235	Cu	H,H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
236	Cu	H,H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
237	Cu	H,H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ

【0141】

* * 【表13】

※表中、 (R_1, R_2) 、 (R_3, R_4) 、 (R_5, R_6) 、 (R_7, R_8) 、 (X_1, Y_1) 、 (X_2, Y_2) 、 (X_3, Y_3) 、 (X_4, Y_4) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R_1, R_2	X_1, Y_1	R_3, R_4	X_2, Y_2	R_5, R_6	X_3, Y_3	R_7, R_8	X_4, Y_4
238	Cu	H,H	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
239	Cu	H,H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OTf}$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
240	Cu	H,H	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
241	Cu	H,H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{K}$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
242	Cu	H,H	 . 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
243	Cu	H,H	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li}$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
244	Cu	H,H	$-\text{CH}_3$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
245	Cu	H,H	 . 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ

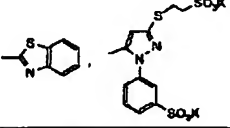
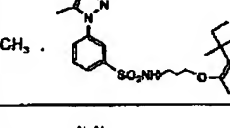
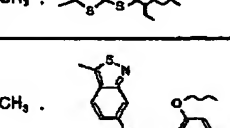
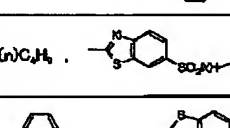
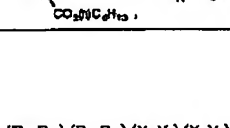
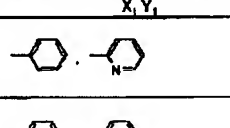
【0142】

【表14】

61

62

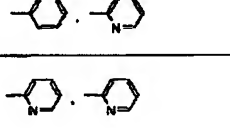
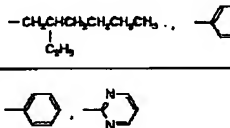
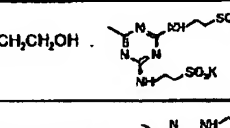
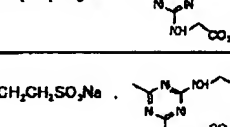



※表中、 (R_{11}, R_{12}) (R_{13}, R_{14}) (R_{15}, R_{16}) (R_{17}, R_{18}) (X_1, Y_1) (X_2, Y_2) (X_3, Y_3) (X_4, Y_4) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R_{11}, R_{12}	X_1, Y_1	R_{13}, R_{14}	X_2, Y_2	R_{15}, R_{16}	X_3, Y_3	R_{17}, R_{18}	X_4, Y_4
246	Cu	H, H		H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
247	Cu	H, H		H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
248	Cu	H, H		H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
249	Cu	H, H		H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
250	Cu	H, H		H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
251	Cu	H, H		H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ

【0143】

* * 【表15】

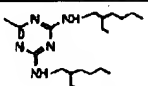
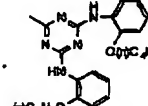
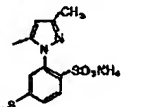
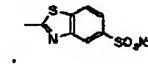
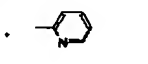
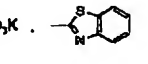

※表中、 (R_{11}, R_{12}) (R_{13}, R_{14}) (R_{15}, R_{16}) (R_{17}, R_{18}) (X_1, Y_1) (X_2, Y_2) (X_3, Y_3) (X_4, Y_4) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R_{11}, R_{12}	X_1, Y_1	R_{13}, R_{14}	X_2, Y_2	R_{15}, R_{16}	X_3, Y_3	R_{17}, R_{18}	X_4, Y_4
252	Cu	H, H		H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
253	Cu	H, H		H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
254	Cu	H, H		H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
255	Cu	H, H		H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
256	Cu	H, H		H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
257	Cu	H, H		H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ
258	Cu	H, H		H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ	H, H	X_1, Y_1 と同じ

【0144】

【表16】

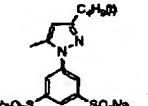
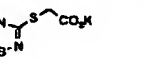

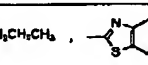
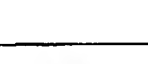
※表中、 (R_{11}, R_{12}) (R_{13}, R_{14}) (R_{15}, R_{16}) (R_{17}, R_{18}) (X_1, Y_1) (X_2, Y_2) (X_3, Y_3) (X_4, Y_4) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

例示化合物	M	R_{11}, R_{12}	X_1, Y_1	R_{13}, R_{14}	X_2, Y_2	R_{15}, R_{16}	X_3, Y_3	R_{17}, R_{18}	X_4, Y_4
259	Cu	H,H	$(n)C_6H_5$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
260	Cu	H,H	$-CH_2CH_2OH$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
261	Cu	H,Cl	$-CH_3$. 	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ
262	Cu	H,Cl		H,Cl	X_1, Y_1 と同じ	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ	H,Cl	X_1, Y_1 と同じ
263	Cu	Cl,Cl	$-(CH_2)_6SO_3K$. 	Cl,Cl	X_1, Y_1 と同じ	Cl,Cl	X_1, Y_1 と同じ	Cl,Cl	X_1, Y_1 と同じ
264	Cu	H,SCH ₃	$-CH_2CH_2OSO_3K$. 	H,SCH ₃	X_1, Y_1 と同じ	H,SCH ₃	X_1, Y_1 と同じ	H,SCH ₃	X_1, Y_1 と同じ
265	Cu	H,SCH ₃	$(n)C_6H_{11}$. 	H,SCH ₃	X_1, Y_1 と同じ	H,SCH ₃	X_1, Y_1 と同じ	H,SCH ₃	X_1, Y_1 と同じ

【0145】

* * 【表17】

※表中、 (R_{11}, R_{12}) (R_{13}, R_{14}) (R_{15}, R_{16}) (R_{17}, R_{18}) (X_1, Y_1) (X_2, Y_2) (X_3, Y_3) (X_4, Y_4) の各組みの具体例は、それぞれ独立に異なる。

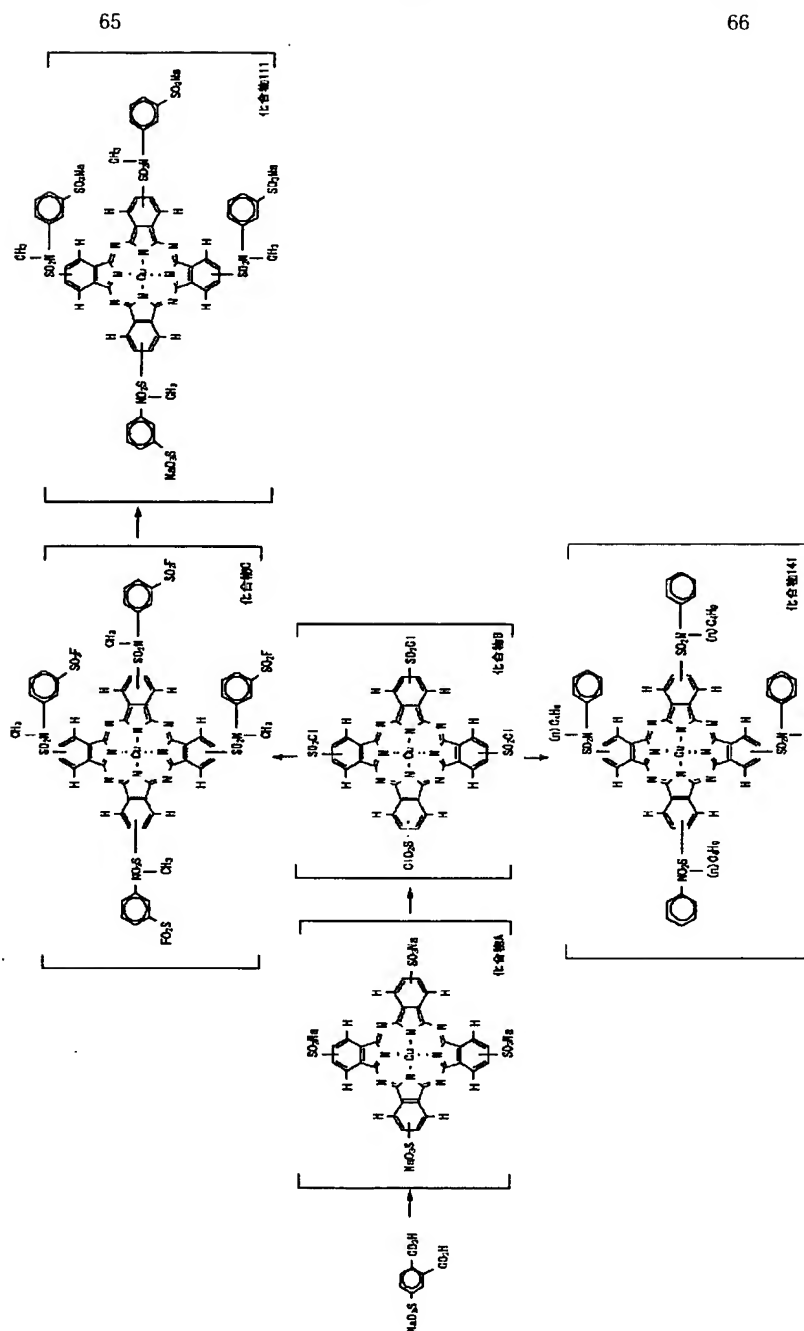
例示化合物	M	R_{11}, R_{12}	X_1, Y_1	R_{13}, R_{14}	X_2, Y_2	R_{15}, R_{16}	X_3, Y_3	R_{17}, R_{18}	X_4, Y_4
266	Zn	H,H		H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
267	Zn	H,H	$-CH_3$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
268	Ni	H,H	$-CH_3$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
269	Ni	H,H	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ
270	Al OH	H,H	$-(CH_2)_6SO_3Li$. 	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ	H,H	X_1, Y_1 と同じ

【0146】 (合成例) 以下に、実施例により本発明のフタロシアニン系色素誘導体の合成法を詳しく説明するが、出発物質、色素中間体及び合成ルートについてはこれにより限定されるものでない。

【0147】 本発明の代表的なフタロシアニン系色素は、例えば下記合成ルートから誘導することができる。

【0148】

【化25】



【0149】合成例1：化合物Aの合成
冷却管の付いた三つ口フラスコに、ニトロベンゼン10
0 mL加え、180℃まで1時間かけて昇温し、そこに
4-スルホフタル酸ナトリウム塩43.2 g、塩化アン
モニウム4.7 g、尿素58 g、モリブデン酸アンモ
ニウム0.68 g、塩化銅(II)6.93 gを加え、同
温度で6時間撹拌した。反応液を40℃まで冷却したの
ち、50℃の加温したメタノール200 mLを注入し
て、生成した固形物を粉碎しながら室温で1時間撹
拌した。得られた分散物をヌッチェでろ過し、400 mL
のメタノールで洗浄した。続いて得られた固体を塩化ナ
トリウムで飽和した1000 mLの1 M塩酸水溶液を加

え、煮沸して未反応の銅塩を溶かし出した。冷却後沈殿
した固体をヌッチェでろ過し、100 mLの1 M塩酸飽
和食塩水溶液で洗浄した。得られた固体を700 mLの
0.1 M水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。溶液を
撹拌しながら80℃まで加温し、同温度で1時間撹
拌した。水溶液を熱時ゴミ取りろ過した後、ろ液を撹拌し
ながら塩化ナトリウム270 mLを徐々に添加した塩析し
た。この塩析液を撹拌しながら80℃まで加温し、同温
度で1時間撹拌した。室温まで冷却した後、析出した結
晶をろ過し、150 mLの20%食塩水で洗浄した。引
き続き、80%エタノール200 mLに得られた結晶を
加え、1時間還流下撹拌し、室温まで冷却した後、析出

した結晶をろ過し、更に、60%エタノール水溶液200mLに得られた結晶を加え、1時間還流攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、エタノール300mLで洗浄後乾燥して、化合物A29.25gを青色結晶として得た。

λ_{\max} (吸収極大波長) = 629.9nm; ϵ_{\max} (吸収極大波長におけるモル吸光係数) = 6.11×10^4

(水溶液中)。得られた化合物を分析した(質量分析法:ESI-MS、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定)結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)-置換位置が、 β -位置換型(それぞれの各ベンゼン核の(2または3位)、(6または7位)、(10または11位)、(14または15位)にスルホ基を1個、銅フタロシアニン分子中スルホ基を合計4個有する)であることが確認できた。

【0150】合成例2:化合物Bの合成

冷却管の付いた三つ口フラスコに、クロロスルホン酸150mLを加え、30℃以下で攪拌しながら19.0gの化合物Aをゆっくり分割添加した。更に、20℃で30分間攪拌した後、25℃以下で60gの五塩化リンをゆっくり分割添加した。反応液を140℃まで加温し、同温度で3時間攪拌した。80℃まで冷却した後、30mLの塩化チオニルを15分間かけて滴下した。引き続き、反応液を80℃まで加温し、同温度で2時間攪拌した。10℃まで冷却した後、反応液を1000mLの水と500gの水との混合物に徐々に添加して青色結晶の目的物を析出させた。懸濁液内の温度は、氷を補足的に添加することによって0~5℃に保った。更に室温で1時間攪拌した後に、マッチェでろ過し、1500mLの冷水で洗浄した。引き続き、結晶を150mLの冷アセトニトリルで洗浄後、減圧下乾燥剤入りのデシケター内で一晚乾燥して、化合物Bを15.6gを青色結晶として得た。得られた化合物を分析した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅(II)-置換位置が β -型のテトラスルホンクロライドであることが確認できた。更に得られた結晶0.01部を2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン/アセトンでクエンチした後、HPLCにて純度検定(検出波長254nm; 0.1%酢酸/トリエチルアミンbuffer系; THF/H₂O=7/3)したところ、相対面積%=90.95%{Cu-Pc(-SO₂NH-R)₄誘導体の総和として検定}であった。

【0151】合成例3:化合物Cの合成

m-(N-メチルアミノ)ベンゼンスルホンフルオリドをDMAc(N,N-ジメチルアセトアミド)に溶解し、攪拌しているところへ化合物B1.2当量を徐々に加え、攪拌して反応を完結させる。反応液を冷却してから水にかけ、析出する結晶をろ過、冷水による洗浄および乾燥することにより化合物Cが得られる。

【0152】合成例4:具体的化合物例111の合成

化合物CをTHFに溶解し、室温で攪拌しているところへ飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて加水分解する。反応終了後飽和食塩水を加えて析出した結晶をろ過することにより具体的化合物例111の粗結晶が得られる。それを水-エタノール混合液で煮沸洗浄して脱塩することにより、具体的化合物例111が得られる。

【0153】合成例5:具体的化合物例141の合成

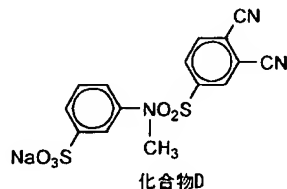
N-(n)ブチルアニリン4.5gを20mLのDMAc(N,N-ジメチルアセトアミド)に溶解し、内温20度で攪拌しているところへ、化合物B3.0gを徐々に加え反応させた。30分間室温で攪拌後、55℃まで加温し、同温度で1時間攪拌した。20℃まで冷却した後、反応液を200mLの1M塩酸水溶液にあげて、引き続き室温で30分間攪拌して、析出した粗結晶をマッチェでろ過し、100mLの冷水で洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(CH₂Cl₂/THF)を用いて副生成物(例えば、Cu-Pc-(SO₃X)_m(SO₂NRAr)_n誘導体: m+n=4, m≠0)を除去し、具体的化合物例141を2.1g得た。 λ_{\max} (吸収極大波長) = 670.2nm; ϵ_{\max} (吸収極大波長におけるモル吸光係数) = 1.8×10^4 (DMF溶液中)。

【0154】合成例6:具体的化合物例111の合成

下記化合物(D)を出発原料として、前記詳細に説明した反応条件で、 β -位置換型: Cu-Pc-(SO₂N(CH₃)-(3-スルホフェニル))₄誘導体を合成すると、置換位置の混合分布(それぞれの各ベンゼン核の(2または3位)、(6または7位)、(10または11位)、(14または15位)にスルホ基を1個)がわずかに異なるが、銅フタロシアニン分子中スルホ基を合計4個有する、本明細書中で定義した β -位置換型の誘導体であり、前記合成例4で合成した化合物と同じ化合物が得られる。(合成ルートは異なるが、合成例4と合成例6で合成した化合物が、同一の β -位置換型フタロシアニン銅(II)であることは有機合成の常識の範囲で明らかである。)

【0155】

【化26】



【0156】合成例7:具体的化合物例146の合成
4-(N,N-ジフェニルスルファモイル)フタロニトリルを出発原料として、前記詳細に説明した反応条件で β 位置置換型の具体的化合物例146を合成することができる。

【0157】合成例8:具体的化合物例238の合成

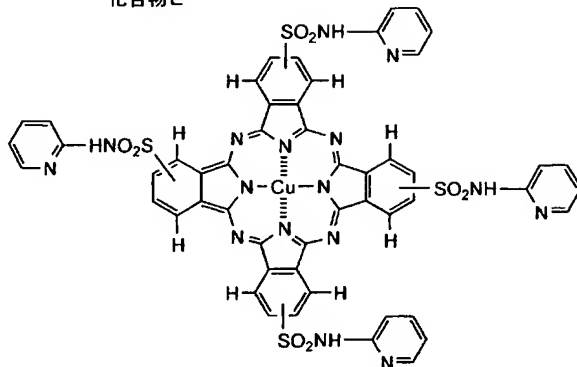
2-アミノピリジンをDMAcに溶解し、攪拌しているところへ化合物B1、2当量を徐々に加え、攪拌して反応を完結させる。反応液を冷却してから水にあげ、析出する結晶をろ過、冷水による洗浄および乾燥することに*

*より化合物Eが得られる。

【0158】

【化27】

化合物E



【0159】化合物EをDMAcに溶解し、ブタンサルトンを加えて加熱し反応させる。反応混合物を冷却後酢酸カリウムを用いてカリウム塩とすることにより具体的化合物例238が得られる。

【0160】合成例9：具体的化合物例252の合成
4- {N-フェニル-N-(2-ピリジル) スルファモイル} フタロニトリルを出発原料として前記詳細に説明した反応条件でβ位置換型の具体的化合物例252を合成することができる。

【0161】合成例10：具体的化合物例253の合成
4- {N, N-ジ(2-ピリジル) スルファモイル} フタロニトリルを出発原料として前記詳細に説明した反応条件でβ位置換型の具体的化合物例253を合成することができる。

【0162】本発明の色素の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を初めとして、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等であり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。また、米国特許4808501号、特開平6-35182号などに記載されているLCDやCCDなどの固体撮像素子で用いられているカラーフィルター、各種繊維の染色のための染色液にも適用できる。本発明の色素は、その用途に適した溶解性、熱移動性などの物性を、置換基により調整して使用する。また、本発明の色素は、用いられる系に応じて均一な溶解状態、乳化分散のような分散された溶解状態、固体分散状態で使用する事ができる。

【0163】【インクジェット記録用インク】インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に前記フタロシアン系色素を溶解及び／又は分散させること

によって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防霉剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0164】前記乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノシ、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。

また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0165】前記浸透促進剤は、インクジェット記録用インクを紙によりよく浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～30質量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0166】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0167】前記褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0168】前記防微剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステ

ル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。尚、これらの詳細については「防菌防微剤事典」(日本防菌防微学会事典編集委員会編)等に記載されている。また、前記防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

【0169】前記pH調整剤は、pH調整、保存安定性付与などの点で好適に使用することができ、pH6～10となるように添加するのが好ましく、pH7～10となるよう添加するのがより好ましい。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。前記有機塩基としてはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど)、アンモニアなどが挙げられる。また、前記有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

【0170】粘度及び表面張力は、粘度調整剤、表面張力調整剤を主に、その他種々の添加剤、例えば、比抵抗調整剤、皮膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、防微剤、防錆剤、分散剤及び界面活性剤を添加することによって、調整できる。

【0171】前記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明のインクジェット用インクの表面張力は25～70mN/mが好ましく、さらに25～60mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット記録用インクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましい。

【0172】前記界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系

界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0173】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0174】本発明のフタロシアニン系色素を水性媒体に分散させる場合には、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号のように色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散させたり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の色素を水性媒体中に分散させたりすることが好ましい。本発明の色素を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶媒、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、前記フタロシアニン系色素を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式(例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等)、超音波方式、高圧乳化分散方式(高圧ホモジナイザー; 具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等)を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0175】前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレン

グリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0176】本発明のインクジェット記録用インク100質量部中では、前記フタロシアニン系色素を0.2質量部以上10質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、前記フタロシアニン系色素とともに、他の色素を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0177】本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ染料、シアン染料、及びイエロー染料を用いることができ、また、色調を整えるために、更に黒色材を用いてもよい。

【0178】適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事ができる。例えばカップリング成分(以降カプラー成分と呼ぶ)としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料; 例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料; 例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料; 例えばナフト

キノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0179】適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用する事ができる。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアン染料、シアニン染料、オキシノール染料等のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料等のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドン等のようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

【0180】適用できるシアニン染料としては、任意のものを使用する事ができる。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアン染料等のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料等のようなカルボニウム染料；フタロシアン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

【0181】前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0182】〔インクジェット記録方法〕本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フ

ィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0183】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善したりする目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用してもよい。具体的には、特願2000-363090号、同2000-315231号、同2000-354380号、同2000-343944号、同2000-268952号に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0184】以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250 μ m、坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジム）を添加することが好ましい。

【0185】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含

有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0186】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0187】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0188】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層

の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

【0189】前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0190】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0191】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーナイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックビグメント、アクリル系プラスチックビグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0192】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0193】インクジェット記録紙及び記録フィルムの

構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で 사용되는。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に

【0194】本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジ

インク液1の組成：

本発明のフタロシアニン系色素（111）	20.0g/l
ジエチレングリコール	20.0g/l
グリセリン	120g/l
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	230g/l
2-ピロリドン	80g/l
トリエタノールアミン	17.9g/l
ベンゾトリアゾール	0.06g/l
サーフィノールTG	8.5g/l
PROXEL XL2	1.8g/l

【0198】前記フタロシアニン系色素を、下記の表18に示すように変更した以外は、インク液1の調製と同様にして、インク液2～14を作製した。この際に、比較用インク液として表6中の比較化合物1～4（比較化合物1は化23における化合物Aに相当）を用いてインク液101、102、103、104を作成した。尚、色素を変更する場合は、色素の添加量がインク液1に対して等モルとなるように使用した。染料を2種以上併用する場合は等モルずつ使用した。

【0199】（画像記録及び評価）以下に示す各実施例及び比較例のインクジェット用インクの評価は下記に示す方法で行った。表18にその結果を示す。尚、表18において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」、「耐光性」、「湿熱保存性」及び「耐オゾンガス性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）社製；PM-700C）でフォト光沢紙（EPSON社製PM写真紙（光沢）（KA420PSK、EPSON）に画像を記録した後で評価したものである。

【0200】＜色調＞前記フォト光沢紙に形成した画像の波長390～730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルを測定し、これをCIE（国際照明委員会）L*a*b*色空間系に基づいて、a*、b

*ジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0195】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0196】【実施例1】下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/lにてpH=9に調製し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過しシアン用インク液を調製した。

【0197】

*を算出した。JNCのJAPANCOLORの標準シアンのカラーサンプルと比較してシアンとして好ましい色調を下記のように定義した。

好ましいa*：-35.9以上0以下、

好ましいb*：-50.4以上0以下

○：a*、b*ともに好ましい領域

△：a*、b*のどちらか一方のみ好ましい領域

×：a*、b*のいずれも好ましい領域外

【0201】＜紙依存性＞前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両画像間の差が大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。

【0202】＜耐水性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、10秒間脱イオン水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0203】＜耐光性＞前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC、I65）を用いて、キセノン光（85000lx）を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。

なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0204】＜暗熱保存性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、80℃-15%RHの条件下で7日間試料を保存し、保存前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。色素残存率について反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

【0205】＜耐オゾン性＞前記画像を形成したフォト*

*光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5±0.1ppm、室温、暗所に設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0206】

【表18】

試料番号	色素番号	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	暗熱保存性	耐オゾン性
インク液1	111	○	A	A	A	A	A
インク液2	101	○	A	A	A	A	B
インク液3	113	○	A	A	A	A	A
インク液4	120	○	A	A	A	A	A
インク液5	128	○	A	A	A	A	A
インク液6	134	○	A	A	A	A	A
インク液7	140	○	A	A	A	A	A
インク液8	203	○	A	A	A	A	B
インク液9	211	○	A	A	A	A	A
インク液10	225	○	A	A	A	A	A
インク液11	230	○	A	A	A	A	A
インク液12	232	○	A	A	A	A	A
インク液13	238	○	A	A	A	A	A
インク液14	256	○	A	A	A	A	A
インク液101	比較化合物1	○	B	B	A	B	C
インク液102	比較化合物2	○	B	B	B	B	C
インク液103	比較化合物3	○	A	B	B	B	C
インク液104	比較化合物4	△	A	A	A	B	B

比較化合物1：化合物A

比較化合物2：C. I. ダイレクトブルー-86

比較化合物3：C. I. ダイレクトブルー-199

比較化合物4：特開平10-298463号の化合物II-7のアンモニウム塩：[化25]

【0207】

【化28】



【0208】表18から明かなように、本発明のインクジェット用インクは色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性および耐光性並びに耐オゾン性に優れるものであった。特に耐光性、耐オゾン性等の画像保存性に優れることは明らかである。

【0209】【実施例2】実施例1で作製した同じカートリッジを、実施例1の同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0210】【実施例3】実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0211】【実施例4】

40 （インク液15の作製）7.5gの本発明の色素141、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.04gを、下記高沸点有機溶媒（s-2）4.22g、下記高沸点有機溶媒（s-11）5.63g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて60MPaの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの

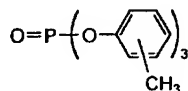
50

臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465 (Air Products & Chemicals社) 7g、脱イオン水900mlを添加してインク液Hを作製した。

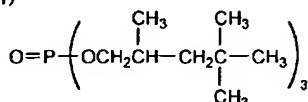
【0212】

【化29】

(S-2)



(S-11)



*

試料番号	色素番号	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	暗熱保存性	耐オゾン性
インク液15	141	○	A	A	A	A	A
インク液16	106	○	A	A	A	A	B
インク液17	107	○	A	A	A	A	B
インク液18	142	○	A	A	A	A	A
インク液19	144	○	A	A	A	A	A
インク液20	147	○	A	A	A	A	A
インク液21	148	○	A	A	A	A	A
インク液22	202	○	A	A	A	A	B
インク液23	247	○	A	A	A	A	A
インク液24	248	○	A	A	A	A	A
インク液25	249	○	A	A	A	A	A
インク液26	250	○	A	A	A	A	A
インク液27	254	○	A	A	A	A	A
インク液28	259	○	A	A	A	A	A
インク液201	比較化合物1	○	B	B	A	B	C
インク液202	比較化合物2	○	B	B	B	B	C
インク液203	比較化合物3	○	A	B	B	B	C
インク液204	比較化合物4	△	A	A	A	B	B

比較化合物1：化合物A

比較化合物2：C. I. ダイレクトブルー-86

比較化合物3：C. I. ダイレクトブルー-199

比較化合物4：特開平10-298463号の化合物II-7のアンモニウム塩：H251

【0216】表19から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性及び耐光性に優れるものであった。

【0217】〔実施例5〕実施例4で作製した同じカートリッジを、実施例4の同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例4と同様な評価を行ったところ、実施例4と同様な結果が得られた。

【0218】〔実施例6〕実施例4で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850 (CANON社製) のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例4と同様な評価を行ったところ、実施例4と同様な結果が得られた。

*【0213】(インク液16~28の作製) インク液15の本発明の色素141を等モルの下記の表7の色素に変更した以外は、インク液15と同様に乳化分散インク液I~Nを作製した。この結果を表7に示す。

【0214】(画像記録及び評価) インク液15~28及び比較試料(インク液201~204)について下記評価を行った。その結果を下記表7に示す。尚、表7において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」、「耐光性」、「暗熱保存性」及び「耐オゾンガス性」の内容はそれ

10 それ実施例1で述べたものと同じである。

【0215】

【表19】

【0219】

【発明の効果】本発明によれば、1) 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規なフタロシアニン系色素を提供し、2) 色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCDやCDで用いられるカフフィルター用着色組成物、各種繊維の染色の為の染色液などの各種着色組成物を提供し、3) 特に、該フタロシアニン系色素の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を

提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大松 禎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 4C050 PA13

4J039 BC60 BC75 BC79 BE01 BE02
CA03 CA04 CA06 CA07 EA34
EA35 EA38 EA40 EA44 EA45
GA24